This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

UC-NRLF
$B 24 527
QC
307
W3

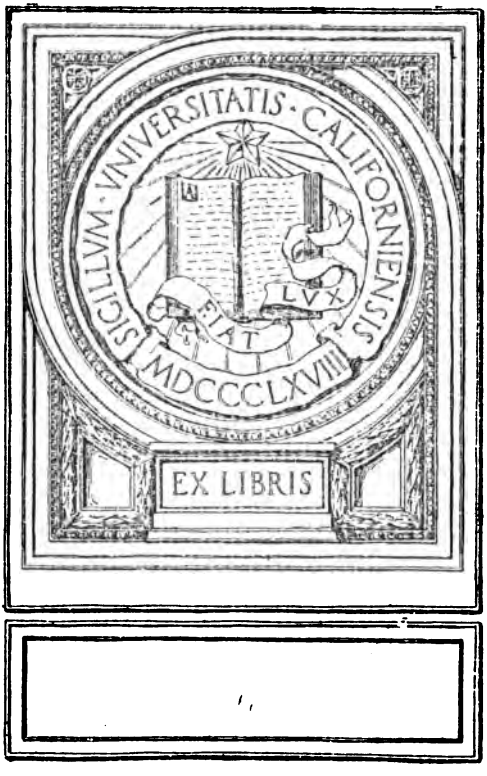
WEITERES ZUR ZUSTANDS-GLEICHUNG

Von

PROF. DR. J. D. VAN DER WAALS

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT m. b. H.
1913

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

WEITERES ZUR ZUSTANDS-GLEICHUNG

Von

PROF. DR. J. D. VAN DER WAALS

UNIV. OF CALIFORNIA

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT m. b. H.
1913

Digitized by Google

QC371
.N3

Druck von Hallberg & Büchting (Inh.: L. A. Klepzig), Leipzig.

Digitized by Google

UNIV. OF CALIFORNIA

Weiteres zur Zustandsgleichung.

In der letzten Zeit und besonders seit dem Erscheinen der „Zustandsgleichung" habe ich mich wieder mit Untersuchungen, diese Gleichung betreffend, beschäftigt. Ich hatte in der Rede, welche in der „Zustandsgleichung" reproduziert ist, betont, daß noch ein wichtiger Punkt im Studium dieser Gleichung unbekannt ist, nämlich die Art, wie die Größe b sich mit v ändert, und daß folglich alles, was mit der Veränderlichkeit von b zusammenhängt, nur unvollkommen bekannt ist. Es ist natürlich, daß es mir Leid tat, dies einzugestehen, und daß ich das Bedürfnis, ja die Pflicht fühlte, von neuem zu versuchen, ob es nicht möglich sei, zu finden, was die Ursache dieser Veränderlichkeit von b ist, und wenn es für jetzt noch nicht möglich ist, ein Gesetz von der Gestalt $b = f(v)$ zu finden, doch zu zeigen, wie diese Veränderlichkeit, vielleicht für verschiedene Stoffe verschieden, die Ursache für die Abweichungen von dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände sein kann. Wenn dieses Gesetz streng gelten würde, dann wäre doch, z. B. in der Näherungsformel für die Spannung des gesättigten Dampfes, $-Nep\ log \frac{p}{p_k} = f \frac{T_k - T}{T}$, der Wert von f für alle Substanzen gleich groß. Dann wäre

433283

Digitized by Google

der Wert von $\left(\frac{pv}{RT}\right)_{kr}$ ebenfalls eine Zahl, welche keine Unterschiede zeigt. Und besonders durch die Untersuchungen von Sydney Young und die Untersuchungen von Kamerlingh Onnes und seiner Mitarbeiter weiß man, daß in diesen Werten und manchen anderen, von denen in der Folge die Rede sein soll, ziemlich große Unterschiede vorkommen. Und sogar wenn dieses Gesetz streng gültig wäre, müßte gezeigt werden, wie diese Veränderlichkeit von *b*, die dann für alle Substanzen die nämliche sein würde, die Ursache ist, daß der Wert von *f*, welcher, wenn man *b* konstant hält, gleich 4 gefunden wird, wegen dieser Veränderlichkeit bis zu etwa 7 steigt.

Es ist eigentlich überflüssig, zu sagen, daß ich nicht alles gefunden habe, was ich suchte. Ich habe aber einige Resultate bekommen, die, wie ich glaube, doch für die Kenntnis der Zustandsgleichung von Interesse sind, und meine nicht voreilig zu sein, wenn ich diese Resultate mehr allgemein bekannt mache. Und dies ist die Ursache, daß ich die „Zustandsgleichung" durch „Weiteres zur Zustandsgleichung" vervollständige.

Ich bin bei dieser Untersuchung gewissermaßen den umgekehrten Weg gegangen, verschieden vom Wege, welchen ich bei meinen früheren Untersuchungen gegangen bin. Damals hatte ich meine theoretische Ansicht über das Wesen der Gase und Flüssigkeiten im voraus — und es galt damals, geleitet von dieser Ansicht, das Gesetz abzuleiten, wie Druck, Volumen und Temperatur zusammenhängen. Bei dem Versuche, den Einfluß der Veränderlichkeit von *b* zu bestimmen, habe ich

Digitized by Google

diesem Wege nicht folgen können. Ich hatte wohl eine theoretische Ansicht über die Ursache der Veränderlichkeit, denn ich bin zurückgekommen zu meiner ursprünglichen Ansicht, daß es nur eine Scheinabnahme des Molekularvolumens ist, nicht eine wirkliche infolge von verändertem Druck. Die Formel aber, welche aus dieser Idee abgeleitet ist, paßt nicht. Und ich meine jetzt zu sehen, warum diese Formel fehlerhaft ist, was ich in der Folge nachzuweisen hoffe. Jedenfalls war ich außerstande, eine passende Formel abzuleiten. Ich habe darum in diesem Falle versucht, im voraus zu bestimmen, was ich finden mußte, um mit dem Experimente in Einklang zu kommen und nachher zu fragen, ob dies mit rationellen Erwartungen in Übereinstimmung sei. Darum habe ich die Zahlenwerte, welche das Experiment für die Größen liefert, welche ich als für eine Substanz charakteristisch betrachte, genau durchmustert, um zu sehen, ob vielleicht auch Relationen zwischen diesen Größen bestehen, welche mir den Weg zeigen könnten. Eigentlich hatte ich schon früher eine solche Relation bemerkt. Wenn man für $\frac{f-1}{3}$ nicht den Wert 1 setzt, wie sich ergibt, wenn man b unveränderlich hält, sondern 2, wie der Fall ist bei einer großen Zahl von Substanzen, für welche $f = 7$ ist, so ist $\left(\frac{RT}{pv}\right)_{kr}$ nicht $\frac{8}{3}$, sondern $\frac{8}{3}\sqrt{2} = 3{,}771$, wie sich aus den Untersuchungen von Sydney Young ergibt. Und wenn man im allgemeinen $\frac{f-1}{3} = h$ setzt, so ist $\left(\frac{RT}{pv}\right)_{kr}$ genau, oder fast genau, $\frac{8}{3}\sqrt{h}$. Dies, meinte ich, könnte nicht Zufall sein. Aber es waren mehrere solche Relationen

Digitized by Google

abzuwarten, bevor sie zu einer Schlußformulierung führen konnten.

Im „Verslag Koninkl. Akademie, Mai" 1910 habe ich einige Größen, welche für eine Substanz charakteristisch sind, genannt. Sie sind:

$$(\alpha) \quad \ldots\ldots \frac{v_{kr}}{b_g} = r$$

$$(\beta) \quad \ldots\ldots \left(\frac{RT}{pv}\right)_{kr} = s$$

$$(\gamma) \quad \ldots\ldots \left(\frac{RT}{p}\right)_{kr} = rsb_g$$

$$(\delta) \quad \ldots\ldots \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{kr} = f$$

$$(\alpha') \quad \ldots\ldots p_{kr} = \frac{a}{b_g^2}\frac{1}{r^2}(f-1)$$

$$(\beta') \quad \ldots\ldots RT_{kr} = \frac{a}{b_g}\frac{sr}{r^2}(f-1)$$

$$(\gamma') \quad \ldots\ldots \left(\frac{a}{vRT}\right)_{kr} = \frac{f-1}{s}$$

$$(\delta') \quad \ldots\ldots \left(\frac{v}{v-b}\right)_{kr} = \frac{f}{s}.$$

Sie sind nicht unabhängig von einander. Außer den Werten von a und b_g enthalten sie nur die drei Zahlenwerte von f, r und s. Nun die Veränderlichkeit von b betont wird, haben wir zu unterscheiden zwischen verschiedenen Werten von b. Für b bei $v = \infty$ wählte ich das Zeichen b_g; für den Wert von b im kritischen Volumen setzte ich b_{kr}, für einen willkürlichen Wert b ohne Index und für den kleinsten Wert von b, welcher für die Zustandsgleichung von Bedeutung ist, setze ich b_{lim}. Ich sage für den kleinsten Wert von b, der für die

Digitized by Google

Zustandsgleichung von Bedeutung ist; denn wie sich zeigen wird, ist dies nicht der kleinste Wert vom eigenen Volumen der Moleküle, wenn sie ohne Wärmebewegung sind. Für das Molekularvolumen, wenn die Moleküle gänzlich stillstehen, wähle ich das Zeichen b_0. Haben sie sphärische Gestalt oder betragen sie sich beim Stoß wie Körperchen von sphärischer Gestalt, so ist $b_0 = \frac{1}{4} b_g$.

Die Gleichungen (α), (β) und (δ) sind die Definitionen von r, s und f. (γ) bekommen wir durch Multiplikation von (α) und (β). (α') folgt aus der Zustandsgleichung, wenn man a und b als unabhängig von der Temperatur annimmt und im kritischen Punkt die Gleichung $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coëx.}} = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_v$ benutzt.

Der Wert von $\left(\frac{dp}{dT}\right)_r = \frac{R}{v-b}$ und $T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{RT}{v-b} = p + \frac{a}{v^2}$. Folglich ist

$$f = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{kr} = 1 + \frac{a}{p_k v_k^2} = 1 + \frac{a}{p_k r^2 b_g^2},$$

woraus wir (α') bekommen. Mit Hilfe von (β) oder (γ) finden wir den Wert von RT_k oder (β'). Aus (β') finden wir, wenn wir wieder für rb_g den Wert v_k setzen, (γ'). Und schließlich mit Hilfe der Zustandsgleichung (δ'). Daß ich a als unabhängig von T betrachte, ist meine volle Überzeugung. Für b bin ich dessen nicht gewiß. Einige theoretische Betrachtungen machen es sogar wahrscheinlich, daß $\left(\frac{db}{dT}\right)_v$ einen gewissen Wert hat. Die große Komplikation der verschiedenen Rechnungen hat mich abgeschreckt, hier $\left(\frac{db}{dT}\right)_v$, wovon jedenfalls der Wert nicht bekannt ist, einen Wert zuzuteilen. Hier ist der

Digitized by Google

Hauptzweck, den großen Einfluß der Abhängigkeit von b vom Volumen ins Licht zu stellen.

Mittels der aufgestellten Gleichungen könnten wir noch ableiten:

$$(\gamma'') \ldots \frac{(RT_k)^2}{p_k} = a\,\frac{s^2}{f-1}.$$

Wären nur a und b_g für die verschiedenen Substanzen verschieden, aber die Zahlenwerte von f, r, s für alle gleich, dann gehörten sie, wie das Gesetz der übereinstimmenden Zustände in seiner bisherigen Formulierung gezeigt hat, nicht allein zum nämlichen Geschlecht, sondern auch zur nämlichen Rasse. Aber es gibt Differenzen in diesen Zahlenwerten, und das zwingt uns zu der Erkenntnis, daß in diesem einzigen Geschlecht verschiedene Rassen vorkommen. Die Unterschiede in f, r und s sind nicht so groß, wie man es öfters meint. So mag es vorkommen, daß man von der Möglichkeit von einem Werte von $f = 4$ spricht, und dann die Moleküle einer solchen Substanz vollkommen harte Moleküle nennt, um damit anzudeuten, daß man diesen Wert $f = 4$ bekommt, wenn man b invariabel hält. Aber daß eine solche Substanz existiert, ist eine Fiktion. Eine Scheinabnahme von b muß immer vorkommen, und der kleinste Wert von f wird wohl nicht viel kleiner sein als 6. Und der höchste Wert von f_h bei Substanzen, die frei von wirklicher Assoziation sind, wird vielleicht wenig mehr als 8 betragen. Diese Zahlen aber stehen noch nicht fest.

Da es aber Differenzen im Werte von f, r und s gibt, ist die Frage, woher stammen diese „Differenzen"? Was ist die Ursache, daß Substanzen, die der nämlichen Zustandsgleichung gehorchen, nicht eine einzige Rasse bilden? Ich

Digitized by Google

habe früher öfters versucht, davon durch das Aufstellen von einem anderen Attraktionsgesetz oder durch die Hypothese, daß a und b Funktionen von T sind, Rechenschaft zu geben. Es ist mir aber nie gelungen, etwas in der angedeuteten Richtung zu finden. Dann liegt es auf der Hand, es in dem Umstande zu suchen, daß man bei kleineren Volumina b ebenso groß gehalten hat als beim unendlichen Volumen, obgleich man im voraus wußte, daß b dann kleiner ist. Und die Entschuldigung für diesen Fehler ist natürlich darin zu suchen, daß man das Gesetz $b = f(v)$ nicht kennt. Man könnte daher a priori erwarten, daß die Ursache für den Umstand, daß f, r und s verschiedene Werte haben, darin zu suchen sei, daß das Verhältnis zwischen b_{lim} und b_g bei den verschiedenen Substanzen verschieden ist.

Dann hat man aber auch das Recht, mehr zu erwarten. Wenn es nur eine einzige Größe gibt, welche für die verschiedenen Substanzen verschieden ist, dann muß eine einzige Größe die drei Werte von f, r und s verschieden groß machen und es muß daher eine Relation zwischen f und s, f und r, r und s bestehen. Die Relation zwischen f und s ist schon angedeutet worden, als ich mitteilte, daß, wenn $\frac{f-1}{3} = h$ ist, $s = \frac{8}{3}\sqrt[3]{h}$ ist. Durch Elimination von h findet man aus diesen zwei Gleichungen $s^3 = \frac{64}{27}(f-1)$.

Da diese Formel für das, was folgt, von Bedeutung ist, habe ich sie genau geprüft; sie gibt eine einfache Beziehung zwischen zwei experimentellen Daten, welche, wie man meinen könnte, ziemlich leicht zu bestimmen sind. Diese zwei experi-

Digitized by Google

mentellen Daten sind erstens f, der Grenzwert von f in der Dampfdruckformel $-Nep\,log\frac{p}{p_k} = f\frac{T_k - T}{T}$, und $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$. Die erste dieser Größen scheint leichter bestimmbar zu sein als die zweite. Für die zweite Größe muß man, genau bei der kritischen Temperatur, genau das Volumen bestimmen können, wo die Isotherme horizontal verläuft. Und doch hat die genaue Bestimmung von f im kritischen Punkte mehr Schwierigkeiten gegeben als die Bestimmung von s. Die Prüfung der genannten Formel kommt vor im „Verslag K. A. v. W., April 1911". Die Bestimmung von f gerade im kritischen Punkte wäre leichter gewesen, wenn die experimentellen Bestimmungen selbst in der Nähe von T_k mitgeteilt wären und nicht, wie es der Fall bei Sydney Young ist, aus diesen Beobachtungen mit Hilfe einer empirischen Formel für alle zehn Grad eine Liste von Dampfdrucken abgeleitet wäre. Die Daten für s und f, welche in Kuenen (Die Zustandsgleichung usw.) vorkommen, sind auch zur Prüfung herangezogen worden, aber besonders bei den Substanzen mit niedriger T_k zeigte sich, daß diese Zahlen nur als vorläufige zu betrachten sind. Und überall, wo merkbare Abweichungen vorkamen, sind später Zahlen mitgeteilt worden, die sich bisher in die genannte Gleichung fügten. Nur bei Essigsäure, Methylalkohol und Äthylalkohol kommen merkbare Abweichungen vor. Daß dies bei Essigsäure der Fall ist, braucht uns nicht zu wundern. Das ist eine Substanz mit wirklicher Assoziation. Die Ursache von Abweichungen bei den Alkoholen ist noch unbekannt. Aber schon beim Propylalkohol kommt, wie ich meine, eine fast vollkommene Bestätigung der ge-

Digitized by Google

gebenen Formel vor. Bei diesem Alkohol habe ich aus den Daten von Sydney Young $f = 7{,}78$ bestimmt. Der Formel $s^2 = \frac{64}{27}(f-1)$ zufolge ist s dann 4, während Sydney Young dafür 3,998 angibt. Ich meine daher, daß die Formel $s^2 = \frac{64}{27}(f-1)$ eine sehr große Genauigkeit hat.

Und die folgende Überwägung scheint mir dafür zu sprechen, daß sie genau richtig ist. Wenn die Kenntnis von RT_k und p_k genügt, um daraus a zu bestimmen, dann muß, weil a nicht abhängt von der Art, in der b veränderlich ist, die Berechnung des Wertes von a aus diesen beiden Größen immer in nämlicher Weise stattfinden. Ist b unveränderlich, dann ist $a = \frac{\frac{(RT_k)^2}{p_k}}{\frac{64}{27}}$; und wenn b veränderlich ist, findet man für den Nenner $\frac{s^2}{f-1}$.

Relation zwischen r und s.

Für die Berechnung von b gilt dies natürlich nicht, denn wenn b veränderlich ist, bleibt immer die Frage, bestimmt man durch die Kenntnis von RT_k und p_k den Wert von b_g oder von b_k oder irgendeinen anderen b-Wert? So ist $\frac{RT_k}{p_k} = rsb_g$. Wäre b unveränderlich, dann bekäme man $\frac{RT_k}{p_k} = 8b$. Aber daraus darf man nicht schließen, daß $rs = 8$ ist, vielleicht ist $rsb_g = 8b_k$, und weil $b_k < b_g$ ist, wäre dann $rs < 8$.

Digitized by Google

Und zu dem Schluß, daß $rs < 8$ ist, kommt man leicht, wenn man bedenkt, was die Veränderlichkeit von b mit dem Volumen für den Lauf der Isotherme bedeutet. Denken wir zwei Substanzen mit dem nämlichen Wert von a und b_g. Nehmen wir für einen Augenblick als möglich an, daß bei der ersten Substanz b_g invariabel ist, und daß bei der zweiten Substanz b bei Abnahme des Volumens abnimmt, dann liegt die Isotherme der zweiten Substanz überall unterhalb der Isotherme der ersten Substanz. Obendrein dringt die zweite Isotherme noch bei sehr kleinen Volumina in ein Gebiet hinein, das unzugänglich ist für die erstgenannte Substanz. Bei dieser gehen die Volumina nur bis b_g hinunter, während sie bei der zweiten Substanz bis b_{lim} hinuntergehen. Bei sehr großen Werten des Volumens mögen sie, weil b in diesem Falle nur unmerklich kleiner ist und $v - b$ äußerst wenig größer als $v - b_g$, praktisch zusammenfallen. Wo die Isotherme der ersten Substanz horizontal verläuft, ist bei der zweiten Isotherme $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T$ positiv. Die Variabilität von b erweitert daher die Grenze des labilen Gebiets und im kritischen Punkt der ersten Substanz ist die zweite Substanz noch im labilen Zustand. Dies gilt um so mehr, je stärker die Variabilität von b ist. Wir müssen daraus schließen: erstens, daß RT_k für die zweite Substanz größer ist, als RT_k für die erste Substanz; zweitens, daß das kritische Volumen für die zweite Substanz kleiner ist als für die erste; drittens, daß die Grenzdichtigkeit der zweiten Substanz größer ist, als jene der ersten Substanz.

RT_k ist, wenn b veränderlich ist, größer als $\frac{8}{27}\frac{a}{b_g}$, oder ($\beta'$) zufolge

Digitized by Google

$$\frac{s}{(f-1)r} > \frac{8}{27},$$

oder

$$\frac{s^2}{(f-1)sr} > \frac{8}{27},$$

und mit

$$\frac{s^2}{f-1} = \frac{64}{27} \text{ ist } 8 > sr.$$

Relation zwischen f und r.

Haben wir im vorhergehenden gezeigt, daß in RT_k der Faktor von $\frac{8}{27}\frac{a}{b_g}$ größer ist als 1, und daß daher $\frac{27}{8}\frac{s}{(f-1)r} > 1$ ist, oder $\frac{8}{rs} > 1$, so wollen wir auch den Faktor von $\frac{a}{b_g^2}$ im Werte von p_k betrachten. Der Faktor von $\frac{a}{b_g^2}$ ist infolge von (α') gleich $\frac{1}{(f-1)r^2}$; oder $p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}\left[\frac{27}{(f-1)r^2}\right]$.

Man hat nun

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_g}\left\{\frac{27}{8}\frac{s^2}{(f-1)sr}\right\}$$

und

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}\left\{\frac{27}{(f-1)r^2}\right\}.$$

Es kann leicht gesagt werden, daß der Faktor von $\frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}$ in p_k das Quadrat vom Wert des Faktors von $\frac{8}{27}\frac{a}{b_g}$ in RT_g ist.

Der Wert des Faktors von

$$\frac{8}{27}\frac{a}{b_g} = \frac{27}{8}\frac{64}{27}\frac{1}{sr} = \frac{8}{sr}$$

Digitized by Google

und der Wert des Faktors von $\frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}$ in p_k ist gleich $\frac{27}{(f-1)r^2}$. Man hat daher nur zu fragen, ob $\frac{27}{(f-1)r^2} = \frac{64}{s^2 r^2}$ ist, und dies ist zu Folge der Relation $\frac{s^2}{(f-1)} = \frac{64}{27}$ der Fall. Man kann also setzen:

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_g}\left(\frac{8}{sr}\right)$$

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_g}\left(\frac{8}{sr}\right)^2.$$

Da wir gezeigt haben, daß $\frac{8}{sr}$ größer sein muß als 1, muß $\frac{27}{(f-1)r^2} > 1$ sein, oder $p_k > \frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}$ und $(f-1)r^2 < 27$.

Es würde nicht leicht sein, auf einfache Weise zu zeigen, daß die Variabilität von b auch den kritischen Druck erhöht, und sogar in höherem Maße, als es für die kritische Temperatur der Fall ist.

Das Gesetz der Korrespondenz.

Wir wollen nun untersuchen, was für das Gesetz der Korrespondenz folgt, wenn die vorhergehenden Betrachtungen sich als vollkommen genau bestätigen.

Setzt man $p = \pi p_k$, $T = mT_k$ und $v = \nu v_k$, oder

$$p = \pi \frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}\left(\frac{8}{rs}\right)^2$$

$$RT = m\frac{8}{27}\frac{a}{b_g}\left(\frac{8}{rs}\right)$$

$$v = \nu r b_g,$$

so folgt aus

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Digitized by Google

$$\left\{\pi\frac{1}{27}\frac{a}{b_g^2}\left(\frac{8}{rs}\right)^2+\frac{a}{\nu^2r^2b_g^2}\right\}\left\{\nu r b_g-b\right\}=m\frac{8}{27}\frac{a}{b_g}\left(\frac{8}{rs}\right).$$

Durch Beseitigung des Faktors $\frac{1}{27}\frac{a}{b_g}$ bekommt man:

$$\left[\pi\left(\frac{8}{rs}\right)^2+\frac{27}{\nu^2r^2}\right]\left[\nu r-\frac{b}{b_g}\right]=m8\left(\frac{8}{rs}\right).$$

Und weitere Vereinfachung gibt:

$$\left(\pi+\frac{1}{\nu^2}\frac{27s^2}{64}\right)\left(\nu-\frac{b}{rb_g}\right)=m8$$

$$\left[\pi+\frac{1}{\nu^2}(f-1)\right]\left[3\nu-\frac{3b}{rb_g}\right]=m(38)=m8\sqrt{\frac{f-1}{3}}$$

$$\left[\pi+3\frac{\frac{f-1}{3}}{\nu^2}\right]\left[3\frac{\nu}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}-\frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}\frac{b}{rb_g}\right]=8m$$

$$\left[\pi+3\frac{\frac{f-1}{3}}{\nu^2}\right]\left[3\frac{\nu}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}-\frac{8}{rs}\frac{b}{b_g}\right]=8m.$$

Wenn es eine Substanz mit invariablem b gäbe, so müßte natürlich die bisher gegebene reduzierte Zustandsgleichung zurückgewonnen werden, wenn man $f=4$ und $rs=8$ und $b=b_g$ nimmt. Dann bekommt man:

$$\left(\pi+\frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu-1)=8m.$$

Dieser Gleichung zufolge erhält $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ im kritischen Punkte oder $\frac{d\pi}{dm}=\frac{8}{3\nu-1}$ oder mit $\nu=1$ den Wert 4.

Digitized by Google

Vergleicht man nacheinander die zwei Gleichungen:

$$\left[\pi + 3\frac{\frac{f-1}{3}}{\nu^2}\right]\left[3\frac{\nu}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}} - \frac{8}{rs}\frac{b}{b_g}\right] = 8m$$

$$\left[\pi + 3\frac{1}{\nu^2}\right]\left[3\nu - 1\right] = 8m,$$

wovon die zweite, als besonderer Fall, in der ersten enthalten ist, so bemerkt man, daß, wenn man für die zweite schreibt:

$$F(\pi, \nu, m) = 0,$$

die erste zu der Form führt:

$$F\left(\pi, \frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}, m\right) = 0.$$

Nicht genau aber. Dies würde nur der Fall sein, wenn $\frac{8}{sr}\frac{b}{b_g}$ stets einen konstanten Wert hätte, und dies ist ausgeschlossen, da wir die Unterschiede im Wert von f der Veränderlichkeit von b zuschreiben. Dies würde auch der Fall sein, wenn die Veränderlichkeit von b bei allen Stoffen ein gleiches Gesetz befolgte. Wir schließen daraus, daß bei allen Stoffen, welche einen gleichen Wert von f besitzen, vollkommene Korrespondenz besteht. Ist f aber verschieden, dann besteht keine vollkommene Korrespondenz; und das Gesetz der Korrespondenz scheint dann ein Annäherungsgesetz zu sein — ein Gesetz mit Abweichungen, welche um so kleiner sind, je weniger die f-Werte verschieden sind. In der Folge werden wir diese Diskussion weiter fortsetzen. Aber daß keine vollkommene Korrespondenz bestehen kann, wenn man Sub-

Digitized by Google

stanzen miteinander vergleicht, welche zu verschiedenen Rassen gehören, ist bemerkenswert und konnte eigentlich a priori erwartet werden.

Noch einmal die Relation zwischen r und f.

Die Ursache der nicht vollkommenen Korrespondenz rührt daher, daß die Größe $\frac{8}{rs}\frac{b}{b_g}$ verschieden ist. In Betreff des Faktors $\frac{8}{rs}$ sind wir zu dem Schluß gekommen, daß er größer ist als 1. Wäre er gleich 1, dann würde $r = \frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$ sein.

Und dies ist jedenfalls ein Näherungswert von r. Für Stoffe mit $f=7$ hatte ich (Verslag KAvW April 1911) auf den Wert $r=2{,}0957$ geschlossen, später aber zu $r=1{,}9$ und die Formel $r=\frac{3}{\sqrt{2}}$ führt zu $r=2{,}121$. Die Relation zwischen f und r ist daher: $r < \frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$.

Aber der Unterschied zwischen r und $\frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$ ist nicht sehr groß. Könnte f bis zum Wert von 4 heruntersinken, dann würden die zwei Werte von r und $\frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$ einander vollkommen gleich sein. Der Unterschied wird daher wachsen mit dem Werte von f. Aber genau die Differenz dieser Werte anzugeben, scheint mir noch nicht möglich.

Digitized by Google

Der Wert von b_k.

Setzt man in der Gleichung, welche das allgemeine Korrespondenz-Gesetz ausdrückt, π, v und $m = 1$ und dann auch $b = b_k$, dann bekommt man für die Berechnung von $\frac{b_k}{b_g}$ die folgende Gleichung:

$$\frac{8}{rs}\frac{b_k}{b_g} = \frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}} - \frac{8}{f}.$$

Diese Gleichung würde man auch bekommen, wenn man $\frac{d\pi}{dm}$ berechnete und diesen Wert gleich f setzte.

Daraus wird leicht abgeleitet werden die Formel:

$$\frac{b_k}{b_g} = r\left(1 - \frac{s}{f}\right).$$

Noch leichter bekommt man diesen Wert von $\frac{b_k}{b_g}$ aus (δ'), nämlich

$$\left(\frac{v}{v-b}\right)_{kr} = \frac{f}{s}.$$

Man kommt auch leicht zu dem Werte von b_k:

$$b_k = v_k\left(1 - \frac{s}{f}\right)$$

oder zu dem Werte:

$$b_k = \frac{RT_k}{p_k}\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{f}\right).$$

Der absolute Wert von b_k kann daher ganz aus Daten des Experiments berechnet werden. Mit dem relativen Wert, d. h. mit $\frac{b_k}{b_g}$, ist dies nicht der Fall. Der relative Wert $\frac{b_k}{b_g}$ ist nicht genau zu bestimmen, weil der Wert von r nicht genau zu bestimmen ist. Da wir aber einen approximativen Wert

Digitized by Google

für r kennen, können wir auch den Wert von $\frac{b_k}{b_g}$ wenigstens approximativ berechnen, jedenfalls einen Wert, welcher höher ist als $\frac{b_k}{b_g}$.

Der Wert von $\frac{8}{rs}\frac{b_k}{b_g} = \frac{8}{s}\left(1-\frac{s}{f}\right)$ ist für die verschiedenen möglichen Werte von f oder s nur wenig verschieden von 1. Für $f=4$ ist dieser Wert vollkommen gleich 1, und für $s=4$ und $f=\psi\frac{3}{4}$ ist dessen Wert gleich $1-\frac{1}{31}$. Daraus folgt $\frac{b_k}{b_g} < \frac{rs}{8}$, aber $8b_k$ bleibt immer nahe rsb_g.

Der Wert von $\frac{db}{dv}$ im kritischen Punkte.

Im kritischen Punkte ist $\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0$. Dies führt zu der Beziehung:

$$\frac{RT_k}{(v_k-b_k)^2}\left(1-\frac{db}{dv_k}\right)=\frac{2a}{v_k^3}$$

oder

$$\left(\frac{v}{v-b}\right)_k^2\left(1-\frac{db}{dv_k}\right)=2\frac{a}{v_kRT_k}$$

Nun folgt aus (δ') $\frac{v}{v-b}=\frac{f}{s}$, und aus (γ') $\left(\frac{a}{vRT}\right)_k=\frac{f-1}{s}$.

So ist:

$$\left(1-\frac{db}{dv_k}\right)=\frac{2(f-1)s}{f^2}.$$

Mit $f=4$ und $s=\frac{8}{3}$ ist der Wert des zweiten Gliedes $=1$ und folglich auch $\left(\frac{db}{dv}\right)_k=0$, was wir natürlich erwarten.

Der Wert des zweiten Gliedes kann auch geschrieben

Digitized by Google

werden in der Form $\frac{16}{3\sqrt{3}} \frac{(f-1)^{\frac{3}{2}}}{f^2}$. Daraus kann man leicht sehen, daß der Wert mit dem Wachsen von f keiner wird, und $\left(\frac{db}{dv}\right)_k$ mit dem Wachsen von f zunimmt. Der Differentialquotient des Logarithmus des zweiten Gliedes ist

$$\frac{\frac{3}{2}}{f-1} - \frac{2}{f}$$

und hängt also ab vom Zeichen von $\frac{3}{2}f - 2(f-1)$, d. h. vom Zeichen von $4-f$. Für den Fall, daß $f=4$ sein könnte, würde die Abnahme von $1 - \frac{db}{dv_k}$ noch gleich Null sein, aber für alle anderen Werte von f, d. h. für alle möglichen Werte von f, wird $\frac{db}{dv}$ beim Wachsen von f größer.

Das alles konnte man a priori erwarten. Was man aber nicht im voraus erwarten konnte, ist der ziemlich hohe Wert von $\frac{db}{dv}$ im kritischen Punkte. Für Stoffe, bei denen der Wert von $f=7$ ist, findet man $\left(\frac{db}{dv}\right)_k = \frac{4{,}748}{49}$, oder beinahe $\left(\frac{db}{dv}\right)_k = 0{,}097$. Vergleicht man diesen Wert mit dem Werte von $\frac{b_g - b_k}{b_g}$, dann sieht man, daß die Abnahme von b im ganzen Intervall von $v=\infty$ bis $v=v_k$ nur wenig größer ist als $\left(\frac{db}{dv}\right)_{kr}$. Es liegt darin, wie mir scheint, ein Fingerzeig, daß in den Umständen, welche beim kritischen Punkte stattfinden, eine Ursache zu suchen sei für rasche Abnahme von b. Die Scheinassoziation, welche ich noch nicht in Betracht gezogen habe, kann davon Rechenschaft geben.

Digitized by Google

Der Wert von $\frac{d^2 b}{d v^2}$ im kritischen Punkte und die Formel $b = f(v)$.

Im kritischen Punkte ist auch $\frac{d^2 p}{d v^2} = 0$. Das führt, nach Elimination von RT_k, zur Gleichung, welche schon in der „Zustandsgleichung" Seite 9 vorkommt, nämlich:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{v\frac{d^2 b}{d v^2}}{1-\frac{d b}{d v}}\right)_k = \left(\frac{v}{v-b}\right)_k \left(1-\frac{d b}{d v}\right)_k - \frac{3}{2}.$$

Setzt man im zweiten Glied dieser Gleichung für $\left(\frac{v}{v-b}\right)_k$ den Wert $\frac{f}{s}$ und für $\left(1-\frac{d b}{d v}\right)_k$ den Wert $\frac{2(f-1)s}{f^2}$, so bekommt man:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{v\frac{d^2 b}{d v^2}}{1-\frac{d b}{d v}}\right) = \frac{f-4}{2f}$$

oder

$$-v_k\left(\frac{d^2 b}{d v^2}\right)_k = \frac{2(f-1)s}{f^2}\,\frac{(f-4)}{f}.$$

Bei Stoffen mit $f = 4$, wenn es solche gäbe, würde man, wie zu erwarten, $\frac{d^2 b}{d v^2} = 0$ finden. Für Stoffe, mit $f = 7$ und $s = 3{,}771$, findet man:

$$-v_k\left(\frac{d^2 b}{v\, d^2}\right)_k = 0{,}3858.$$

Setzt man für v_k den Wert $r b_g$ und nimmt man für r den wahrscheinlichen Wert 1,9, dann ist:

$$-b_g\left(\frac{d^2 b}{d v^2}\right)_k = 0{,}203.$$

Digitized by Google

Hier muß die bei dem unerwartet hohen Wert von $\left(\frac{db}{dv}\right)_k$ gemachte Bemerkung wiederholt werden.

Die theoretische Formel, welche früher für b abgeleitet worden ist, nämlich:

$$b = b_g\left\{1 - \alpha\frac{b_g}{v} + \beta\left(\frac{b_g}{v}\right)^2 \text{ usw.}\right\},$$

ist nicht imstande, diese großen Werte von $\left(\frac{db}{dv}\right)_k$ und $\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_k$ zu erklären. Man würde mit dieser Formel für den Wert von $\left(\frac{db}{dv}\right)_k$ und $\left(v\frac{d^2b}{dv^2}\right)_k$ bekommen:

$$\left(\frac{db}{dv}\right) = \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)_k^2 - 2\beta\left(\frac{b_g}{v}\right)_k^2 \text{ usw.}$$

$$-\frac{v_k}{2}\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_k = \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)_k^2 - 3\beta\left(\frac{b_g}{v}\right)_k^2 \text{ usw.}$$

Aus dieser Formel würde, mit $\alpha = \frac{17}{32}$ und $\beta = 0{,}1$, für $\frac{b_k}{b_g}$ ein Wert berechnet werden, der viel zu niedrig ist, nämlich 0,78, für $\left(\frac{db}{dv}\right)_k$ ein Wert, der zufällig nicht viel verschieden ist vom bestimmten, aber für $\left(-\frac{v}{2}\frac{d^2b}{dv^2}\right)_k$ ein total verkehrter Wert, der kleiner ist als $\left(\frac{db}{dv}\right)_k$, während er etwa zweimal größer ist. Die Formel aber ist berechnet mit Benutzung der Hypothese, daß die Moleküle gleichmäßig im Raume verteilt sind, während besonders bei großen Dichtigkeiten — und die kritische Dichtigkeit muß schon als eine große Dichte betrachtet werden — Scheinassoziationen, d. h. lokale Anhäufungen, zu erwarten sind. Die Koeffizienten sind ebenfalls nur berechnet für den Fall, daß die sogenannten Abstandssphären (Kugeln mit einem

Digitized by Google

Radius, der das Doppelte ist vom Radius der Moleküle) einander nicht fortwährend teilweise bedecken, was bei großen Densitäten doch der Fall ist. Die Formel zur Berechnung von $\frac{b}{b_g}$ ist daher noch unbekannt. Wenn dies so ist, so ist die Frage berechtigt: wieso können wir dann mit fast vollkommener Gewißheit behaupten, daß die Unterschiede im Werte von f, s und r dem Umstande zugeschrieben werden sollen, daß b variabel ist, und bei den verschiedenen Stoffen verschieden variabel? In dem, was folgt, werden wir versuchen, eine Antwort auf diese Frage zu geben.

Relation zwischen dem Werte vom Quotienten der Grenzdichte zur kritischen Dichte und dem Werte von s.

Daß der Wert von diesen beiden Quotienten nahe gleich ist, hatte ich beiläufig bemerkt (Verslag KAvW, Mai 1910). Es sind beides Quotienten, denn auch s ist ein Quotient. Die Größe von s sagt, wieviel mal die kritische Dichte größer ist, als es der Fall sein würde, wenn die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac stets gegolten hätten. Aber daß sie nahe gleich sind, und daß es nicht unmöglich ist, daß es Stoffe gibt, bei denen der Unterschied zwischen diesen beiden Verhältnissen unmerklich ist, ist doch bemerkenswert. Selbst für die approximative Gleichheit dieser beiden Verhältnisse scheint kein theoretischer Grund denkbar, denn sie sind eigentlich verschiedener Natur. Nun sind aber von Dr. J. Timmermans in „the Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society October 1912" Zahlen mitgeteilt worden, welche zum Beweise der gegebenen Relation dienen können.

Digitized by Google

Wenn man die Regel des geradlinigen Diameters als ganz exakt annimmt und folglich die Formel:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2\varrho_k} = 1 + \gamma(1 - m),$$

so ist das erstgenannte Verhältnis gleich $2(1+\gamma)$, und die vollkommene Gleichheit der zwei Verhältnisse würde zu der einfachen Relation:

$$2(1+\gamma) = s$$

führen. Die mitgeteilten Zahlen sind:

	$2(1+\gamma)$	s
Isopentan	$3{,}718 \pm 110$,	3,734
Normal-Pentan	$3{,}733 \pm 98$,	3,761
Äther	$3{,}804 \pm 65$,	3,811
Chlorbenzol	$\begin{cases} 3{,}809 \\ 3{,}931 \pm 110, \end{cases}$	3,717
Äthylacetat	$3{,}950 \pm 82$,	3,944
Methylalkohol	$4{,}514 \pm 218$,	4,549
Acetonitril	$4{,}613 \pm 50$,	5,442

Und er schließt mit den folgenden Worten seine Untersuchung über viele Stoffe: De tous les corps étudiés, l'acide acétique et l' acétonitrile font seuls nettement exception à la règle d'égalité usw. Als ich dadurch veranlaßt wurde, die Bedeutung der gegebenen Regel näher zu untersuchen, kam ich zum folgenden Schluß. Vollkommene Gleichheit ist nur zu erwarten, wenn f und folglich auch s ziemlich hoch sind. Denn wenn $f = 4$ wäre, würde das erstgenannte Verhältnis gleich 3 sein und $s = \frac{8}{3}$. In dem Falle wäre

$$\frac{2(1+\gamma)}{s} = \frac{9}{8}.$$

Digitized by Google

Wenn man daher $\frac{2(1+\gamma)}{s} = \varphi$ setzt, so muß im Werte von φ wenigstens der Faktor $\frac{9}{8}$ vorkommen, multipliziert mit einem anderen Faktor, der, für b invariabel, gleich 1 und für höhere Werte von f niedriger als 1 ist, und der mit dem Wachsen von f abnimmt. So kann es vorkommen, daß das Produkt dieser zwei Faktoren der Einheit nahe gleichkommt. Der Faktor, der multipliziert mit $\frac{9}{8}$ der Einheit nahekommt, wird, wenn man das Verhältnis der Grenzdichte zur kritischen in ganz exakter Weise ausdrückt durch das durch $\frac{v_k}{v_{lim}}$, oder $\frac{r\,b}{b_{lim}}$ vorgestellte Verhältnis. Dann bekommt man:

$$r\frac{b_g}{b_{lim}} = \varphi\, s$$

oder:

$$\frac{b_g}{b_{lim}} = \varphi\,\frac{s}{r}$$

$$\frac{b_g}{b_{lim}} = \varphi\,\frac{s^2}{sr} = \varphi\,\frac{(f-1)}{3}\,\frac{64}{9\,sr}.$$

Man kann dann auch schreiben:

$$\varphi = \left(\frac{9}{8}\,\frac{sr}{8}\right)\left(\frac{\frac{b_g}{b_{lim}}}{\frac{f-1}{3}}\right).$$

Daraus habe ich geschlossen, daß der Faktor von $\frac{9}{8}$ gleich sei dem Werte von $\frac{sr}{8}$, und daß folglich $\frac{f-1}{3} = \frac{b_g}{b_{lim}}$ sei.

Ich betrachte dies natürlich nicht als einen Beweis für die Richtigkeit der Beziehung $\frac{f-1}{3} = \frac{b_g}{b_{lim}}$. Ich habe dies

Digitized by Google

nur mitgeteilt, um zu zeigen, wie ich zu dieser Beziehung kam. Sie scheint mir aber allen Bedingungen zu entsprechen, welche für die Größe h, die in „der Relation zwischen f und s" vorkommt, gelten sollen. 1. Sie steht im Zusammenhang mit der Variabilität von b_g. 2. Sie gilt bei Invariabilität von b und liefert dann für f den Wert 4. 3. Sie zeigt die Ursache, warum f nicht kleiner als 4 sein kann. Und 4. wenn sie gilt, wird das Verhältnis von $r\frac{b_g}{b_{lim}}$ und s bei Invariabilität von b gleich sein dem Wert $\frac{9}{8}$ und sich bei wachsender Variabilität der Einheit nähern.

Die Frage ist berechtigt, inwieweit durch die Werte von $r\frac{b_g}{b_{lim}}$ und $2(1+\gamma)$ die nämliche Größe bestimmt sei. Der Wert von $r\frac{b_g}{b_{lim}}$ bedeutet das Verhältnis zwischen dem kritischen Volumen und dem Volumen beim Druck, der unendlich groß ist, und ist eigentlich keine Größe, welche durch Beobachtungen vollkommen genau zu bestimmen ist. Nur kann man vielleicht durch Beobachtungen unter sehr hohen Drucken mit einer gewissen Annäherung darauf schließen. Aber dergleichen Beobachtungen fehlen fast gänzlich. Daß sie für die Kenntnis der Zustandsgleichung von großem Nutzen sein würden, ist unzweifelhaft. Nur T a m m a n n hat diesem Grenzvolumen seine volle Aufmerksamkeit geschenkt und versuchte Beziehungen darzustellen, welche bei diesem Volumen gelten sollen. Durch Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen würde es auch möglich sein, festzustellen, ob v_{lim} von der Temperatur abhängt. Die Unabhängigkeit von v_{lim} von T haben wir nur der Einfachheit wegen angenommen.

Digitized by Google

Die Bedeutung von $2(1+\gamma)$ scheint eine andere zu sein. Es scheint das Verhältnis zwischen dem kritischen Volumen und dem Flüssigkeitsvolumen bei 0° zu sein, und, so könnte man meinen, dem Volumen, wobei die Moleküle nicht mehr in Flüssigkeits-Wärmebewegung verkehren, sondern ganz stillstehen, und einander bis zur Berührung genähert sind. Dieses Verhältnis scheint das Verhältnis zwischen dem kritischen Volumen und dem kleinsten Volumen zu sein, worin man die Moleküle als ruhende Körperchen unterbringen kann. Aber das ist, wie ich meine, nur Schein. Die Größen $r\frac{b_g}{b_{lim}}$ und $2(1+\gamma)$ stellen, natürlich in der Voraussetzung, daß das Gesetz vom geradlinigen Diameter genau exakt sei, die nämliche Größe dar. Der Wert von $v_{lim} = b_{lim}$ ist das kleinste Volumen, worin die Moleküle noch in Gas- oder Flüssigkeits-Wärmebewegung verkehren können. Ein kleineres Volumen ist denkbar und kommt im festen Zustande mehrmals vor. Im Volumen gleich v_{lim} sind die Moleküle nicht zur Berührung gebracht. Mehrere Bewegungen sind noch möglich, Strömungen, Vibrationen usw. sind noch möglich, aber in Volumina unterhalb v_{lim} nicht mehr die Flüssigkeitswärmebewegungen, wobei es für die Moleküle möglich ist, von einer Stelle im Gefäß nach einer anderen Stelle zu wandern, wenn auch dann wegen der wiederholten Stöße nur langsam. In dieser Betrachtungsweise muß man einen großen Unterschied machen zwischen $v_{lim} = b_{lim}$ und b_o, wodurch das Volumen der Moleküle selbst angedeutet werden wird, und v_o, dem kleinsten Volumen, das sie im Ruhezustand erfordern. Und wenn das Gesetz vom geradlinigen Dia-

Digitized by Google

meter ganz exakt ist, stellt auch $2(1+\gamma)$ das Verhältnis vor von v_k und $v_{lim} = b_{lim}$, und daher ist, wenn b nicht von der Temperatur abhängt, $2(1+\gamma)$ ebenso groß wie $r\frac{b_g}{b_{lim}}$. Das Gesetz vom geradlinigen Diameter nimmt ja an, daß die Beziehung $\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2\varrho_k} = 1+\gamma(1-m)$, welche bei Temperaturen gilt, wobei die Flüssigkeit noch bestehen kann, unverändert gelten sollte, auch bei Temperaturen, welche dafür zu niedrig sind. Es nimmt also an, daß das Flüssigkeitsvolumen immer bestimmt wird durch den Punkt, worin die gerade Linie der Verdampfung die Isotherme schneidet. Dieses Volumen ist daher immer größer als v_{lim} und nähert sich diesem Werte mit abnehmender Temperatur, um bei $T=0$ damit zusammenzufallen. Nun ist von Timmermans, um die Relation $\frac{v_k}{v_{lim}} = \varphi s$ zu untersuchen, die Regel von Mathias benutzt worden. Er hat zwar die Regel nicht als ganz exakt angenommen und die Abweichungen in Betracht gezogen, aber jedenfalls sind seine Zahlen nur als eine Approximation zu betrachten. Und meines Erachtens ist der Schluß, daß $\frac{v_k}{v_{lim}}$ immer gleich s sei, nicht stichhaltig, und der, daß bei den untersuchten Stoffen $\frac{v_k}{v_{lim}} = \frac{9}{8}\frac{rs}{8}s$ vollkommen genau und $\frac{9rs}{64} = 1$ ist, nur mit Vorbehalt anzunehmen. Es scheint mir unwahrscheinlich, daß rs immer bis auf $\frac{64}{9}$ fallen wird. Aber schon die approximative Gleichheit der zwei Verhältnisse ist bemerkenswert.

Digitized by Google

Folgerungen von der Gleichheit von $r \frac{b_g}{b_{lim}}$ und $2(1+\gamma)$.

Wir haben gezeigt, daß, wenn die Regel vom geradlinigen Diameter exakt gilt, Gleichheit bestehen muß zwischen $r \frac{b_g}{b_{lim}}$ und $2(1+\gamma)$. Wir können dies auch schreiben:

$$\frac{rs}{8}\frac{8}{s}\frac{b_g}{b_{lim}} = 2(1+\gamma)$$

oder

$$\frac{rs}{8}\frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}\frac{b_g}{b_{lim}} = 2(1+\gamma).$$

Mittels der hypothetischen Gleichheit von $\frac{b_g}{b_{lim}}$ und $\frac{f-1}{3}$ folgt, daß

$$\frac{rs}{8}\frac{3}{2}\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}} = 1+\gamma.$$

Nimmt man $\frac{b_g}{b_{lim}} = 1$ und dann auch $\frac{rs}{8} = 1$, so findet man $\gamma = \frac{1}{2}$. Mit $\frac{b_g}{b_{lim}} = 2$ würde man bekommen:

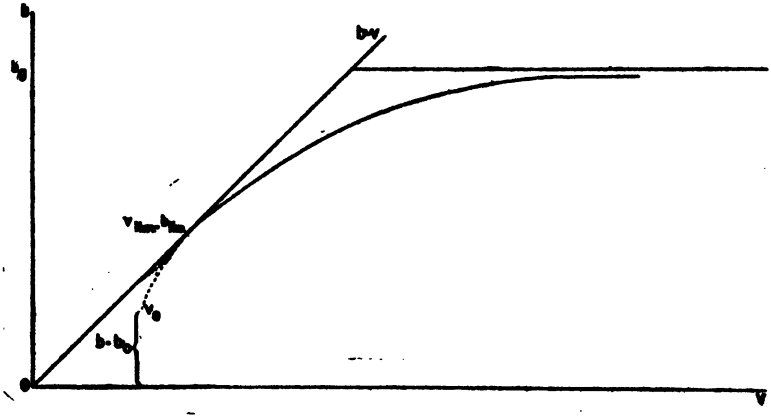
$$\frac{rs}{8}2{,}121 = 1+\gamma.$$

Der Wert von $1+\gamma$ wächst weniger schnell als $\sqrt{\frac{f-1}{3}}$ oder $\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$. Die Vergleichung mit dem gegebenen Zahlenwerte würde auch auf einen kleineren Wert von rs hinweisen, als mir jedenfalls im Anfang wahrscheinlich vorkam. Es ist zu bedauern, daß man vom Werte von r noch so wenig sicheres weiß.

Digitized by Google

Der Lauf der Kurve $b = f(v)$.

Da wir die Unterschiede in den Werten von f, r und s hier gänzlich den Unterschieden im Gang der Variabilität von b zuschreiben, wird das Studium der b-Kurve fast notwendig. Eine Formel für ihren Lauf scheint mir aber, wie ich schon gesagt habe, noch nicht auf theoretische Weise bestimmbar zu sein. Wir werden aber auf graphischem Wege zeigen, wie groß die Wahrscheinlichkeit unserer Annahmen



ist, und imstande sein, weitere wichtige Folgerungen daraus abzuleiten. Deshalb habe ich in der obenstehenden Figur den Lauf von $b = f(v)$ gezeichnet.

Die horizontale Achse sei die v-Achse und die darauf senkrecht stehende Achse die b-Achse. Die Gerade, welche vom Ursprung ausgeht und den Winkel zwischen den beiden Achsen halbiert, ist auch gezeichnet. In dieser Geraden dürfen die Punkte liegen, worin $b = v$ ist, und daher die Punkte oder der Punkt, worin b_{lim} liegt und der Druck unendlich ist. Wird b_g willkürlich gewählt, dann muß die b-Kurve beim

Digitized by Google

Volumen gleich unendlich sich dieser Geraden asymptotisch nähern und beim kritischen Volumen nur noch wenig unterhalb b_g liegen. Aber in diesem Punkte muß b schnell abnehmen. Der Punkt, worin $b = b_0$ und $v = v_0$ ist, ist ebenfalls angedeutet. Bei kugelförmigen Molekülen oder bei Molekülen, welche sich beim Stoß wie Kugeln verhalten, ist $b_0 = \frac{1}{4} b_g$. Auch der Wert von v_0 ist bei kugelförmiger Gestalt bekannt. Das kleinste Volumen für ruhende Kugeln ist, wenn ϱ der Radius und N sehr groß ist, $4 N \varrho^3 \sqrt{2}$. Das Verhältnis $\frac{v_0}{b_0}$ ist daher $\frac{3\sqrt{2}}{\pi}$, und der Ort, wo sich dieser Punkt befindet, ist nicht ein Punkt der Geraden $v = b$, sondern er liegt zur rechten Seite, und würde in einer Geraden liegen, für welche $\frac{v}{b}$ etwa gleich 1,35 wäre. Die b-Kurve muß nicht nur einen Punkt mit der Geraden $v = b$ gemein haben, sie muß diese Gerade berühren. Dies folgt aus dem Umstand, daß die Isotherme asymptotisch zur Geraden $v = v_{lim}$ verläuft. Man hat nämlich

$$\frac{\frac{dp}{dv} - \frac{2a}{v^3}}{p + \frac{a}{v^2}} = \frac{1 - \frac{db}{dv}}{v - b}.$$

Der Wert des ersten Gliedes nimmt bei p gleich unendlich die Gestalt $\frac{\infty}{\infty}$ an und der Wert des zweiten Gliedes nur dann die Gestalt $\frac{0}{0}$, wenn $\frac{db}{dv} = 1$ ist. Wenn man nun eine Kurve zieht, welche vom Punkte b_0, v_0 ausgeht, die Gerade $v = b$ berührt und asymptotisch sich der Geraden b_g = konstant nähern soll, dann liegt der Berührungspunkt etwa in der Höhe

Digitized by Google

$= \frac{1}{2} b_g$ — und darin suche ich die Ursache, daß $\frac{b_g}{b_{krm}}$ sich nicht weit vom Werte 2 entfernt und f einen Wert in der Nähe von 7 hat. Eigentlich ist nur ein Teil dieser Kurve für die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten von Bedeutung. Deshalb ist es ratsam, nur den Teil dieser Kurve, welcher zu Volumina gehört, welche größer sind als v_{krm}, durch eine vollgezogene Linie darzustellen, und den Teil, welcher zu kleineren Volumen gehört, nur zu punktieren.

Der feste Zustand.

Diesem Teil aber kann auch eine Bedeutung beigelegt werden. Er wird den Wert von b für den festen Zustand darstellen. In Volumina, welche kleiner sind als v_{krm}, ist der Flüssigkeitszustand unmöglich; aber, wie wir schon früher bemerkt haben, ist nicht jede Bewegung unmöglich. Eine Wärmebewegung, wobei die Teilchen scheinbar ihren Ort im Raume behalten, ist noch möglich. Und dies ist gerade der Fall im festen Zustande. Es war gar nicht meine Absicht, vom festen Zustande zu sprechen. Nur die Notwendigkeit, zu zeigen, daß v_{krm} nicht zusammenfällt mit v_o, hat mich dazu gezwungen, und deshalb bin ich nicht imstande, alle die Fragen zu beantworten, welche hier dringend eine Antwort fordern. Aber eine dieser Fragen will ich wenigstens erörtern.

Sie lautet: Kann der Satz, daß keine Flüssigkeit in einem Volumen kleiner als v_{krm} bestehen kann, auch umgekehrt werden, und gilt daher der Satz, daß ein Körper im festen Zustande in einem Volumen größer als v_{krm} nicht

Digitized by Google

bestehen kann? Diese Frage kann nicht durch die Hinweisung auf die große Anomalie des Wassers und des Eises beantwortet werden. Denn gerade beim Wasser gibt es so viele Anomalien, daß bei diesem Körper gewiß etwas besonderes vorgeht. Wenn diese Frage bejaht wird, dann könnte man der Isotherme für den Gas- und Flüssigkeitszustand leicht die Isotherme für den festen Zustand beifügen. Die Isotherme für den festen Zustand würde dann beschränkt sein auf ein kleines Volumenintervall, nämlich zwischen v_o und v_{lim}, und würde, wie man leicht einsehen kann, eine kontinuierliche Linie bilden, welche in den beiden genannten Volumina $p = \infty$ hat. Daß der Druck im Volumen v_o unendlich groß ist, ist deutlich. Will man sich bewegende Moleküle in ein Volumen hineinzwängen, das nicht größer ist, als das Volumen, welches sie im Ruhezustand erfordern, dann kann dies bei einem endlichen Druck nicht gelingen. Daß der Druck, welcher im Volumen v_{lim} erfordert wird, auch unendlich groß ist, ist nicht so leicht einzusehen. Dies folgt nun aus unserer Voraussetzung, daß in einem Volumen unendlich wenig kleiner als v_{lim} auch ein Wert von b möglich ist. Das heißt, daß der Bewegungszustand des festen Körpers kontinuierlich übergehen kann in den Bewegungszustand des flüssigen Zustandes. Aber praktisch ist die Frage, ob wir darin recht haben, ohne Bedeutung, denn der steigende Ast der Isotherme für den festen Zustand ist labil, weil $\frac{dp}{dv}$ positiv ist. Hat die Isotherme für den Gas-Flüssigkeitszustand unterhalb der kritischen Temperatur drei Zweige, so hat die Isotherme für den festen Zustand nur zwei dieser Zweige, aber ohne Einschränkung der

Digitized by Google

Temperatur. Die Frage ist nur, wie hoch der Minimaldruck bei jeder Temperatur ist.

Daß wir, um den festen Zustand zu verwirklichen, nicht über den Druck bei v_{lim}, daher oberhalb $p = \infty$, hinauszugehen haben, was ja ungereimt wäre, ist die Folge von möglichen Koexistenzen zwischen fest und flüssig. Für die Verwirklichung der flüssigen Phase ist es auch nicht nötig, über den größten Druck der labilen Dampfphase hinauszugehen. Aber das würde mich zu weit vom jetzigen Gegenstand entfernen und sei bis später verschoben.

Man konnte aber der Meinung sein, daß der Teil der b-Kurve, welcher zwischen v_o und v_{lim} liegt, eine andere Gestalt hat, verschieden von jener der Figur. Man könnte meinen, daß in $v = v_o$ nicht $\frac{1}{4} b_g$ der Wert von b ist, sondern bei Molekülen sphärischer Gestalt $N 4 \varrho^3 \sqrt{2}$. In dem Falle wäre v_o wieder gleich dem Werte von b, und es folgt leicht, daß der Wert von p unendlich hoch liegt. Die b-Kurve sinkt dann nicht herunter bis auf den gezeichneten Punkt, sondern hat dann zwischen v_o und v_{lim} einen Lauf, der am Anfang und am Ende einen Punkt mit der Geraden $v = b$ gemein hat und diese Gerade in diesen Punkten berührt. Und diese Vorstellung wäre besser in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Betrachtungen zur Erklärung des flüssigen Zustandes; in diesen Betrachtungen stellt b den Teil des Volumens vor, welcher nicht für die Bewegung zugänglich ist.

Aber gerade diese letzte Bemerkung mahnt zur Aufrechterhaltung unserer Figur. Wenn man mit Gewißheit wüßte, daß auch in der Zustandsgleichung der festen Phase

Digitized by Google

$\frac{RT}{v-b}$ vorkäme, dann hätte man Recht. Aber dann wäre auch die Art der Bewegung in dieser Phase nicht verschieden von der Bewegung in der flüssigen Phase. Man kann in diesem Augenblick bei der Unbekanntheit der Zustandsgleichung der festen Phase nur sagen, daß, wenn das Volumen gleich $N\,4\varrho^3\sqrt{2}$ ist, die Bewegung unmöglich ist, und daß bei etwas größerem Volumen eine Bewegung gestattet ist, und daß bei Volumina, welche größer sind als v_{lim}, Flüssigkeitsbewegung vorkommt. Daß die Art der Molekularbewegung der festen Phase sich allmählich beim Größerwerden des Volumens der Flüssigkeitsbewegung nähern soll, ist die einzige Hypothese, welche unsere Figur enthält. Der punktierte Teil der b-Kurve und der vollgezogene Teil werden aber wahrscheinlich nicht der nämlichen Formel gehorchen.

Ich gebe daher der b-Kurve der Figur den Vorzug, auch weil sie suggestiv ist. Sie zeigt, daß v_{lim} größer sein muß als v_o, sie kann auch zur Beantwortung der Frage dienen, was die Ursache sei für den Unterschied in den Werten von $\frac{b_g}{b_{lim}}$ bei den verschiedenen Stoffen — und daher für den Unterschied in den verschiedenen Werten von f.

Der Wert von $\frac{v_o}{b_o}$ bei Molekülen verschiedener Gestalt.

Wenn die Stelle, wo der Punkt b_o, v_o liegt, sich ändert, ändert sich auch der Lauf der b-Kurve für den nämlichen Wert von b_g. Im besonderen ändert sich auch die Stelle des Berührungspunktes, und der Wert von $\frac{b_g}{b_{lim}}$. Rückt diese

Digitized by Google

Stelle näher zur Geraden $v = b$, so ist ein niedrigerer Wert für b_{lim} zu erwarten und ein größerer Wert von $\frac{b_g}{b_{lim}}$. Nun ist $\frac{v_o}{b_o}$ bei einatomigen Molekülen für die Gestalt von Kugeln und Ellipsoiden gleich. Nähert sich die Gestalt mehr der Kubusform oder der Form eines Parallelepipeds, dann nähert sich $\frac{v_o}{b_o}$ der Einheit. Man könnte meinen, daß $\frac{v_o}{b_o}$ für ein Molekül, das aus zwei gleichen Atomen besteht, ebensogroß ist wie für das einzelne Atom. Dies ist aber nicht der Fall. Man kann leicht zeigen, daß, wenn der Zähler von $\frac{v_o}{b_o}$ in diesem Falle zweimal größer wird, der Nenner des Bruches mehr als zweimal größer wird, und der Wert von $\frac{v_o}{b_o}$ daher kleiner wird. Man muß nämlich dem Raum des Moleküls, das aus zwei gleichen sich berührenden Kugeln besteht, noch, um b_o zu bekommen, einen Rotationsraum um den Berührungspunkt herum hinzufügen, wovon die Außenseite von einer Kugel gebildet wird, welche die zwei Atome stets berührt. Für ein Molekül, das aus drei gleichen Kugeln besteht, ist $\frac{v_o}{b_o}$ wieder kleiner. Aber es geschieht nur mit Scheu, daß ich diese Regeln bespreche. Es bleibt doch möglich, daß wir nicht alle Einflüsse kennen, und obendrein ist noch nicht streng bewiesen, daß auch für Moleküle, welche von der Kugelgestalt abweichen, der Wert von b_o gleich $\frac{b_g}{4}$ ist. Es muß dann auch noch in anderer Weise möglich sein, den Wert von b_{lim} zu bestimmen, wenigstens für Moleküle von Kugelgestalt. Und diesen Wert zu bestimmen, war mein Hauptzweck. In diesem Punkte berührt die b-Kurve

Digitized by Google

die Gerade $v = b$. Da ist $v = b$ und der Druck unendlich hoch. Dies ist daher das kleinste Flüssigkeitsvolumen, und für die Kenntnis der Zustandsgleichung für Gase und Flüssigkeiten ist es von größtem Interesse, dieses Volumen zu kennen. Nun muß es möglich sein, auf kinetischem Wege dieses Volumen zu bestimmen. So wie es erst durch kinetische Betrachtungen gelungen ist, den Wert von $b_g = 4\,b_o$ zu bestimmen, so muß es auch möglich sein, zu bestimmen, wievielmal größer b_g sei als b_{lim}. Der Wert von b_g wurde gefunden aus dem Betrage der Verkürzung der Weglänge der progressiven Bewegung bei sehr großen Volumina. Der Wert von b_{lim} wird gefunden, wenn es gelingt, zu finden, in welchem Volumen die Verkürzung der Weglänge der ganzen Weglänge gleich sei. Dann ist die progressive Bewegung nicht mehr möglich, und die Flüssigkeitsbewegung ist zu Ende gekommen. Dies habe ich versucht in einer Arbeit, welche für die Mitteilungen der Amsterdamer Akademie bestimmt, aber wegen besonderer Umstände noch nicht publiziert ist. Dort gelangte ich zum Werte von $\frac{b_g}{b_{lim}}$ gleich $\frac{4}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$ für kugelförmige Moleküle und von $f = 5{,}9$. Aber ich mußte selbst erkennen, daß dies nur noch als ein erster Versuch zu betrachten sei und noch nicht als ganz sicher. Darum ist es besser, nur auf den Versuch hinzuweisen.

Die Formel $b = f(v)$.

Die Theorie gibt für diese Formel die folgende Gestalt:

$$\frac{b_g - b}{b_g} = \alpha\,\frac{b_g}{v} - \beta\left(\frac{b_g}{v}\right)^2 + \gamma\left(\frac{b_g}{v}\right)^3 \text{ usw.}$$

und für Moleküle von Kugelgestalt wird versucht, den Wert der

Digitized by Google

Koeffizienten α, β, γ zu bestimmen. Wir werden uns darauf beschränken, zur Vernachlässigung der Glieder von höherer Potenz als die 3., und α, β und γ empirisch bestimmen, für den Fall, daß $b_{lim} = \frac{1}{2}{}^{r}b_g$ ist.

Dann gilt

$$1. \quad \frac{1}{2} = 2\alpha - 4\beta + 8\gamma$$

und da in diesem Falle $\frac{db}{dv} = 1$ ist, gilt:

$$2. \quad 1 = 4\alpha - 16\beta + 24\gamma.$$

Aus diesen zwei Gleichungen findet man $\beta = 4\gamma$, und $\frac{1}{4} = \alpha + \beta$. Mit Hilfe der Gleichung: $\frac{b_k}{b_g} = r\left(1 - \frac{s}{f}\right)$ findet man, da in diesem Falle $s = 3{,}771$, $f = 7$ und r nahe 1,9 ist,

$$\frac{b_k}{b_g} = 0{,}87643.$$

Man hat daher zur weiteren Bestimmung:

$$0{,}12357 = \frac{\alpha}{1{,}9} - \frac{\beta}{1{,}9^2} + \frac{\beta}{1{,}9^3}$$

oder

$$0{,}234783 = \alpha - \beta\frac{0{,}9}{3{,}61}.$$

Vergleichen wir mit $0{,}25 = \alpha + 2\beta$, so finden wir:

$$\alpha = 0{,}236\,412$$
$$\beta = 0{,}006\,794.$$

Man findet für den Wert von α etwa die Hälfte vom Wert von $\frac{17}{32}$, worauf ich früher im Falle von Molekülen mit Kugelgestalt geschlossen hatte. Dies erfordert daher noch eine nähere Überlegung, womit ich jetzt beschäftigt bin. Jedenfalls habe ich schon schließen können, daß $\alpha = \frac{17}{32}$ viel zu hoch war.

Digitized by Google

Diskusion über den Grad der Korrespondenz.

Setzt man $\frac{f-1}{3} = \frac{b_g}{b_{lim}}$, dann nimmt die reduzierte Gleichung für den Gas- und Flüssigkeitszustand die Form an:

$$\left(\pi + \frac{3\frac{b_g}{b_{lim}}}{v^2}\right)\left(\frac{3v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} - \frac{8}{rs}\frac{b}{b_g}\right) = 8m.$$

In dieser Form ist auch die Variabilität von b in Betracht gezogen, und sie muß in die Form übergehen, welche man bekommt, wenn man diese Variabilität vernachlässigt. Dies ist auch der Fall, denn bei Vernachlässigung der Variabilität ist $\frac{b_g}{b_{lim}} = 1$ und erlangt man die frühere Form zurück. Sie ist vielleicht noch nicht die definitive Form. Bestätigt sich die Vermutung, daß $\left(\frac{db}{dT}\right)_v$ einen Wert hat, und nimmt man auch die Scheinassoziation in Betracht, so ist eine Form zu erwarten, die bei Vernachlässigung dieser Umstände wieder in obige Form übergeht. Aber auch für den Fall, daß es gelingen würde, alle Umstände in Betracht zu ziehen, hat die Diskussion, inwieweit obige Gleichung das Prinzip der Korrespondenz enthält, ihren Nutzen.

Für sehr große Werte von v kann $\frac{3\frac{b_g}{b_{lim}}}{v^2}$ und $\frac{8}{rs}\frac{b}{b_g}$ vernachlässigt werden, und es erhält obige Gleichung die Form:

$$\pi \frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{8}{3}m.$$

Digitized by Google

An gegebenem Werte von m decken sich die $\pi \frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$-Kurven um so vollkommener, je mehr die ν-Werte sich dem Unendlichen nähern. Sie würden sich vollkommen decken, wenn der Wert von $\frac{8}{r s}\frac{b}{b_g}$ für alle Körper gleich wäre. Dann würde auch der Wert von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ bei gegebenem π und m für alle Körper vollkommen gleich sein, und die Abweichung von der vollkommenen Korrespondenz muß daher die Folge sein von den Unterschieden im Werte von $\frac{8}{r s}\frac{b}{b_g}$ bei den verschiedenen Substanzen. Im kritischen Punkte ist der Wert von $\frac{8}{r s}\frac{b_k}{b_g}$ gleich $\left(\frac{3}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} - \frac{3}{1+3\frac{b_g}{b_{lim}}}\right)$. Bei den weit außerhalb der möglichen Grenzen liegenden Werten von $\frac{b_g}{b_{lim}}$ von 1 und 4 ändert sich der Wert von $\frac{8}{r s}\frac{b_k}{b_g}$ nur von 1 bis 0,9. Berechnet man $\frac{8}{r s}\frac{b_k}{b_g}$ mit den Werten für $\frac{b_g}{b_{lim}}$, welche wahrscheinlich als die äußersten Werte zu betrachten sind, welche mit $f = 5{,}8$ und $f = 8{,}2$ stimmen, nämlich 1,6 und 2,4, dann ändert sich der Wert nur zwischen 0,99 und 0,96. Setzt man in der reduzierten Zustandsgleichung für den kritischen Punkt π und $m = 1$ und ferner für $\frac{8}{r s}\frac{b_k}{b_g}$ einmal den Wert 0,99 und nachher den Wert 0,96, so findet man wohl natürlich in beiden Fällen für ν den Wert 1 zurück, aber nicht für $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ einen vollkommen

Digitized by Google

gleichen Wert. Der Unterschied aber ist nur klein; man kann ihn leicht berechnen. Setzt man in der Gleichung

$$\left(1+3\frac{\frac{b_g}{b_{lim}}}{\nu^2}\right)\left(\frac{3\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}-\frac{8}{rs}\frac{b_k}{b_g}\right)=8$$

für $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ den Wert $1-\Delta$, und sei der Wert von $\frac{8}{rs}\frac{b_k}{b_g}=1-\Delta_1$,

dann kann die Gleichung zur Bestimmung von Δ in folgender Form geschrieben werden:

$$(4-2\Delta+\Delta^2)\,(2+\Delta_1-3\Delta)=8-16\Delta+8\Delta^2,$$

oder $$3\Delta^3=\Delta_1\,(4-2\Delta+\Delta^2).$$

Man findet approximativ: $\Delta=\sqrt[3]{\frac{4}{3}}\Delta_1$. Für die zwei Werte von Δ_1, welche wir als die wahrscheinlich äußersten Werte gegeben haben, $\Delta_1=0{,}01$ und $\Delta_1'=0{,}04$, ist das Verhältnis der Werte von Δ und Δ':

$$\frac{\Delta}{\Delta'}=\sqrt[3]{4}=1{,}59.$$

Der Schluß ist, daß im kritischen Punkte der Wert von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$, welcher bei vollkommener Korrespondenz gleich sein sollte, nur approximativ gleich ist. Wenn die Werte von $\frac{b_g}{b_{lim}}$ einander näher kommen, so nähern sich auch die Werte von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$; und bei Gleichheit von $\frac{b_g}{b_{lim}}$ ist die Korre-

Digitized by Google

spondenz vollkommen. Man sieht aus der Gleichung $\Delta = \sqrt[3]{\frac{4}{3}}\,\Delta_1$, wie rasch der Wert von $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ im kritischen Punkte sich ändert, wenn eine kleine Änderung im Werte von $\frac{8}{rs}\frac{b_k}{b_g}$ stattfindet. Bei einem Werte gleich 1 ist $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{v}{3\,b_g} = 1$. Aber sobald $\frac{8}{rs}\frac{b_k}{b_g}$ sich nur bis zu 0,999 ändert, fällt $\frac{v}{3\,b_g}$ rasch bis zu etwa 0,9 hinab. Dies gibt Antwort auf die Frage, was die Ursache sei, daß der Wert von $3\,b_g$ für das kritische Volumen, wie anfangs gefunden war, so schnell bis auf etwa $2\,b_g$ herabsinkt. Der Grund liegt daher nicht in einer besonderen Abweichung von der gegebenen Zustandsgleichung im kritischen Punkte — die gegebene Gleichung gibt vollkommen Rechenschaft davon. Die $\pi, \frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$, m-Flächen, welche bei $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \infty$ sich vollkommen deckten, decken sich daher beim kritischen Punkte nur dann vollkommen, wenn die Variabilität von b vollkommen gleich ist. Bei Ungleichheit dieser Variabilität ist schon in diesem Punkte eine merkliche Abweichung im Grunde der Korrespondenz.

Nähert man sich dem Grenzvolumen, so nähert sich der Wert von $3\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ der Größe von $\frac{8}{rs}\frac{b_{lim}}{b_g}$. Sind diese Werte gleich geworden, dann gilt:

$$\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{8}{3rs}\frac{b_{lim}}{b_g},$$

Digitized by Google

oder

$$\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{1}{r\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} \frac{3}{f-1}.$$

Da diese Gleichung zusammenfällt mit:

$$\frac{v_{lim}}{b_g} = \frac{3}{f-1}$$

kann man leicht sehen, bis zu welcher Fraktion von b_g das Grenzvolumen heruntersinkt, wenn $f > 4$ ist. Bei $f = 7$ geschieht dies bis zur Hälfte, was man auch aus der Figur schließen kann. Der kleinste Wert von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ ist nahe $\frac{1}{f-1}$; und mit den Werten von f, welche bei normalen Stoffen vorkommen können, stehen sie im Verhältnis von 1 bis etwa $\frac{2}{3}$. Da vom Zusammenfallen der genannten Flächen natürlich bei diesen verschiedenen Werten des kleinsten $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ nicht die Rede sein kann, so gilt das Korrespondenzgesetz bei v_{lim} nicht mehr. Dies ist zu vergleichen mit dem Falle, daß zwei Rassen des menschlichen Geschlechts miteinander verglichen werden, zwei Rassen mit nahe gleichem Kopf und sehr verschiedener Beinlänge. Eigentlich gilt für diese verschiedenen Rassen kein Korrespondenzgesetz. Aber dennoch ist der Versuch zur Bestimmung, inwieweit sie einem solchen Gesetz unterworfen sind, nicht ohne Nutzen. Und in unserem Falle würde es sich zeigen, daß man aus der Größe der Abweichung in einem Punkte des Körpers auf den Wert der Abweichung in anderen besonderen Punkten schließen kann.

Digitized by Google

Die Bedeutung von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$

Der Wert von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ ist gleich $\frac{v_{ol}}{\left(r\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}\right)b_g}$. Wäre $r\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$ vollkommen gleich 3, so wäre der Wert von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ gleich $\frac{v_{ol}}{3\,b_g}$. Daß $\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$ nicht vollkommen den Wert 3 hat, sieht man, wenn man den Wert von s einführt. Man kann mit Hilfe dieser Größe schreiben:

$$\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{v_{ol}}{\left(\frac{sr}{8}\right)3\,b_g}.$$

Wir haben oben gesehen, daß $\frac{8}{rs}$ größer ist als 1, aber wahrscheinlich nicht viel größer.

Setzt man diesen Wert von $\frac{\nu}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ in die reduzierte Zustandsgleichung ein, dann zeigt sich, daß bei Stoffen mit gleichem Werte von $\frac{b_g}{b_{lim}}$ und daher gleichem Werte von f und von rs in korrespondierenden Volumina der Wert von $\frac{v_{ol}}{b_g}$ gleich groß ist. Vergleicht man Stoffe mit Unterschieden im Werte von f oder $\frac{b_g}{b_{lim}}$, dann sind nicht die Werte von $\nu = \frac{v_{ol}}{b_k}$, wohl aber die Werte von $\frac{v_{ol}}{\left(\frac{sr}{8}\right)3\,b_g}$ nahe gleich, solange das Korrespondenzgesetz approximative Gültigkeit hat.

Digitized by Google

Rückblick.

Werfen wir einen Rückblick auf den Weg, den wir gegangen, und die Resultate, zu denen wir gelangt — und fragen wir, was noch Ergänzung und Besserung bedarf, dann kann ich es kurz sagen, wenn ich hinweise auf dasjenige, was den festen Zustand betrifft. Nehmen wir das Obengesagte ohne Ergänzungen als vollkommen richtig an, so würde daraus folgen, daß die p, T-Koexistenzlinie — fest, flüssig —, welche vom Tripelpunkt ausgeht, noch bei allen Temperaturen bestände. Und offenbar wird sie sich bei $p = \infty$ im einfachsten Falle einem gewissen Wert von T asymptotisch nähern. Wenn v_{lim} nicht von T abhängt, und daher immer größer ist als v_o, dann ist doch immer noch eine Art von Bewegung für die Moleküle in Volumina zwischen v_o und v_{lim} möglich. Gibt es einen Wert von T, oberhalb dessen der feste Zustand unmöglich ist, dann muß notwendig oberhalb dieser Temperatur v_o mit v_{lim} zusammenfallen, und $v_{lim} = b_{lim}$ eine Funktion von T sein — aber dann auch der Wert von b im allgemeinen. Eine Änderung von b mit der Temperatur ist eigentlich wahrscheinlich und würde aus der Scheinassoziation folgen, welche bei höheren Temperaturen in gleichgroßem Volumen kleiner sein muß. Aber dies wirkt in umgekehrtem Sinne. Denn die Scheinassoziation ist eine Ursache für die Abnahme von b, und es sind vielleicht die großen Werte von $\left(\frac{db}{dv}\right)_{kr}$ und $\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_{kr}$ gerade der bei T_k in der Nähe von v_k eintretenden Assoziation zuzuschreiben. Wenn es also eine Grenze von T gibt, oberhalb welcher der feste Zustand unmöglich bestehen

Digitized by Google

kann, sogar in einem Volumen, das v_o nahe liegt, dann muß bei diesen Temperaturen jede Molekularbewegung, sogar in Volumina, welche v_o nahe liegen, als Flüssigkeitsbewegung betrachten werden. Es scheint mir, daß wir noch nicht imstande sind, die Fragen, welche sich auf diesen Punkt beziehen, mit Bestimmtheit zu beantworten. Darum ist es sehr wünschenswert, daß man versucht, aus den experimentellen Daten unter sehr hohen Drucken den Wert von v_{lim} bei vorhandenen Temperaturen, sei es nur approximativ, zu bestimmen.

Aber obgleich es noch viele Fragen gibt, worauf wir nicht imstande sind mit voller Gewißheit Antwort zu geben, so gilt dies vornehmlich Fragen, welche den festen Aggregatszustand betreffen. Jedenfalls haben wir gezeigt, daß die Formel $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, mit Annahme von der Variabilität von b, welche schon vor 40 Jahren als notwendig konstatiert war, auch Rechenschaft gibt von den verschiedenen Werten von f, s und r im flüssigen Zustande, und daß wir die Grenze, zwischen welchen diese Werte liegen, ziemlich genau vorher sagen können. Und dies war meine Absicht. Und dabei hat es sich wohl gezeigt, daß die Variabilität von b mit dem Volumen nicht eine wirkliche Veränderung der Größe des Moleküls bedeutet. Meine frühere Arbeit über die Zustandsgleichung des Moleküls gibt daher wohl nicht die Ursache der Varabilität von b bei gewöhnlicher Temperatur. Bei einer gewissen hohen Temperatur, so hoch, daß die Atome im Molekül sich nicht mehr berühren und bewegen, kann sie vielleicht ihre Bedeutung zurückgewinnen.

Man kann aber wohl mit Bestimmtheit behaupten,

Digitized by Google

daß $\frac{b_g}{b_{lim}}$ eine Temperaturfunktion sein muß — oder daß b_{lim} sich mit der Temperatur ändern muß. Die Unmöglichkeit des Vorkommens des festen Zustandes oberhalb einer gewissen Temperatur zwingt uns zu diesem Schluß. Dann stellt die Figur die Gestalt der b-Kurve bei $T =$ vor 0, wie es aus der Gleichung:

$$r \frac{b_g}{b_{lim}} = 2 (1 + \gamma)$$

zu schließen ist. Denn $2 (1 + \gamma)$ ist das Verhältnis des kritischen Volumens zum kleinsten Flüssigkeitsvolumen bei $T = 0$, und daher gleich dem Verhältnis zwischen $r b_g$ und $(b_{lim})_o$. Oberhalb der Temperatur, bei welcher der feste Zustand unmöglich ist, muß b_{lim} mit v_o zusammenfallen. Bei steigender Temperatur nähert sich der Berührungspunkt der b-Kurve daher jenem Punkte der Geraden $v = b$, welcher beim Volumen v_o liegt, und fällt damit zusammen bei der höchsten Temperatur für das Bestehen des festen Zustandes. Oberhalb dieser Temperatur hat wahrscheinlich $\left(\frac{db}{dT}\right)_v$ den Wert $= 0$; aber unterhalb dieser Temperatur ist $\left(\frac{db}{dT}\right)_v$ negativ, jedenfalls in Volumina, welche dem Volumen des festen Zustandes nahe liegen. Ein theoretischer Grund für diesen Einfluß von T auf $v_{lim} = b_{lim}$ scheint mir aber noch nicht gefunden. Es handelt sich nämlich um die Frage, den Grund anzugeben, weshalb ein Raum, der bei niedriger Temperatur für Flüssigkeitswärmebewegung zu klein ist, bei höheren Temperaturen dafür groß genug sein kann.

So sieht man auch wieder in diesem Falle, daß das Wegnehmen von einigen Schwierigkeiten gerade anderen Schwierig-

Digitized by Google

keiten Gelegenheit gibt, auf den Vordergrund zu treten. Dies ist aber gewöhnlich als ein Fortschritt zu betrachten.

Bevor ich schließe, noch ein Wort zur Vergleichung vom kritischen Punkt — flüssig, Gas — und vom Punkt, worin der feste Zustand verschwindet. Beim kritischen Punkt fallen zwei Punkte, worin die Isotherme ein Druckminimum und ein Druckmaximum besitzt, zusammen, und fällt der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf hinweg. Auch bei den zwei Aggregatzuständen — fest, flüssig — kommt ein Druckmaximum und ein Druckminimum vor. Eigentlich ist es nicht ein Maximum des Druckes, sondern ein Punkt, worin der Druck nach dem Unendlichen gerichtet ist. Der Druck unendlich, kommt nicht vor, weil der feste Zustand und der flüssige Zustand koexistieren. Die Regel für den Koexistenzdruck ist die nämliche wie bei der Koexistenz von Flüssigkeit und Gas, nämlich die Regel von der Gleichheit der zwei Flächenräume. Die zwei Volumina für den Minimaldruck und den Maximaldruck sind für $T = 0$ in der Figur nachzuweisen. Der Maximaldruck kommt vor im Berührungspunkte der b-Kurve und der Minimaldruck etwa zur Hälfte zwischen v_0 und v_{lim}.

Beim Steigen der Temperatur nähern sich diese Volumina oder nähert sich der Wert von v_{lim} dem konstanten Wert von v_0. Bei der Temperatur, wobei der feste Zustand verschwindet, fallen v_{lim} und v_0 zusammen. Der feste Zustand ist daher beim Steigen der Temperatur gleichsam hinweggeschoben, und von einem kritischen Punkt für den Zustand fest — flüssig kann nicht die Rede sein. Dies gilt natürlich nur von jenem festen Zustand, der mit dem flüssigen Zustand

Digitized by Google

koexistieren kann. Bei diesen Stoffen ist der Punkt, worin die b-Kurve die Gerade $v = b$ berührt, veränderlich zwischen den Werten von v_{lim} und v_o. Bei den viskosfesten Stoffen scheint dieser Punkt bei allen Temperaturen bei v_o zu liegen. Aber dies würde noch eine nähere Untersuchung erfordern.

Dann könnte vielleicht die Frage beantwortet werden, ob immer oberhalb der Temperatur, wobei die b-Kurve die Gerade $v = b$ berührt, im Volumen gleich v_o, der viskosfeste Zustand vorkommen kann und die obengenannte Schwierigkeit wieder weggenommen sein.

Der viskosfeste Zustand fängt an einzutreten, wenn die progressive Bewegung der Moleküle zu Ende gekommen ist. Dann tritt der Übergang ein von der ganz regellosen Bewegung zum Zustand, wo die Moleküle im kleinsten Volumen geordnet sind, das sie einnehmen können. Dies geht gepaart mit einer Volumenabnahme und nicht großer Druckerhöhung. Bei Wachs, bei Fetten, bei Glas usw. offenbart es sich gleichsam wie ein Schmelzpunkt. Denken wir eine Flüssigkeitsisotherme, worauf unter einem gewissen Druck der Anfang des viskosfesten Zustands vorkommt, und bestimmen wir bei diesem Druck das Volumen des festen Zustands. Die horizontale Linie, welche den Punkt, der dieses Volumen vorstellt, mit der Flüssigkeitsisotherme vereinigt, und die beim eigentlichen festen Zustand vermittels ihrer Punkte die Quantität der geschmolzenen Substanz angibt, bestimmt beim viskosfesten Zustand den Grad der Viskosität. Für jeden Grad der Viskosität konnte eine neue Isotherme gezeichnet werden. Nur die letzte, welche vom vollkommen festen Zustand hinaufgeht, ist von

Digitized by Google

Bedeutung. Man muß natürlich auch in diesem Falle, wie beim eigentlichen festen Zustand, einen Wert von $\frac{dp}{dT}$ haben, der stets positiv sein wird, und wahrscheinlich betreffen die meisten Bestimmungen dieser Größe gerade den viskosen Zustand. Nennen wir das Volumen der Flüssigkeit v_l und das des festen Zustands v_f, so ist es höchst wahrscheinlich, daß beim Steigen der Temperatur beide Volumina kleiner werden und einander näher kommen. Um schließen zu können, daß v_l kleiner wird, müssen wir den Ausdehnungskoeffizient und den Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeit und den Wert von $\frac{dp}{dT}$ kennen. Im allgemeinen ist $\Delta V = \alpha_v (T - T_1) - \beta (p - p_1)$ oder $\Delta V = (T - T_1)\left\{\alpha - \beta \frac{p - p_1}{T - T_1}\right\} = (T - T_1)\beta \left\{\frac{\alpha}{\beta} = \frac{p - p_1}{T - T_1}\right\}$. Sobald $\frac{dp}{dT} = \frac{p - p_1}{T - T_1}$ größer ist als $\frac{\alpha}{\beta}$, ist ΔV negativ — und dies scheint ohne Zweifel der Fall zu sein. Von einer Flüssigkeitsisotherme besteht also nur der obere Teil; der untere Teil gehört zur Isotherme des viskosfesten Zustandes. Aus der gegebenen Bedingung für den Anfang des viskosfesten Zustandes würde diese Abnahme des Volumens mit steigender Temperatur nicht folgen. Wenn die gegebene Bedingung und nur diese gilt, würde man auf eine konstante Volumen schließen. Es liegt aber nichts Befremdendes darin, daß die ganz regellose Wärmebewegung bei niedriger Temperatur schon in einem größeren Volumen aufhört.

Aber, wie ich schon gesagt habe, es war nur meine Absicht, zu zeigen, daß die Unterschiede in den Werten von f, r und s mit der Zustandsgleichung im Einklang stehen, wenn man

Digitized by Google

die Variabilität von b in die Betrachtung aufnimmt, und daß die Zustandsgleichung auch für das Auftreten des festen Zustandes wertvolle Fingerzeige enthält.

Für den eigentlichen (kristallinisch) festen Zustand kommen aber noch viele offene Fragen vor. Dieser Zustand ist nicht allein bestimmt durch das Volumen der Moleküle, sondern fordert auch die Kenntnis ihrer Gestalt und die Kenntnis der Kräfte, welche sie ausüben. Viel einfacher scheint mir der Verlauf des amorphen (viskosfesten) Zustandes. Und weil gerade über diesen Zustand meines Erachtens manchmal vieles gesagt wird, was nicht stichhaltig ist, will ich meine Meinung hier noch mitteilen.

Dies wird mit Hilfe der ψ-Kurve für gegebenen Wert von T am leichtesten deutlich werden.

1. Es gibt auch einen Tripelpunkt für diesen Zustand. Sei die Temperatur des Tripelpunktes vorgestellt durch T_{tr}. Bringen wir eine Gerade bei T_{tr} an, welche die ψ-Kurve für den Flüssigkeits- und Dampfzustand doppelt berührt so muß auch der viskosfeste Zustand durch Punkte dieser Geraden vorgestellt werden. Dann verlängern wir diese Gerade bis zu einem Punkte, worin das Volumen gleich ist dem Volumen des vollkommen harten Zustandes. Alle die Punkte, zwischen v_k und v_f, gehören zur ψ-Kurve und stellen die ψ-Werte vor für die verschiedenen Grade der Viskosität oder der Festigkeit. Dies folgt aus unserer Voraussetzung, daß die Volumenabnahme unter konstantem Drucke stattfindet, und für die Einfachheit der Vorstellung will ich dies als vollkommen genau annehmen. Zeichnet man weiter die ψ-Kurve für den festen Zustand, deren Beginnrichtung mit der Geraden zu-

Digitized by Google

sammenfällt, dann liegt diese natürlich unterhalb der ψ-Kurve des flüssigen Zustandes, und da in gegebenem Volumen, wenn wir die Vergrößerungsphänomene außer Betracht lassen, nur der Zustand sich zeigt, welcher den kleinsten ψ-Wert hat, kann die ganze ψ-Kurve für den flüssigen Zustand hinwegfallen. Aber hier muß eine Bemerkung ihren Platz finden. Der Name viskosfest hat seine Bedenken. Dieser Name weckt gewöhnlich die Idee von „Unumkehrbarkeit". Und obgleich in diesem Zustand wirklich viele unumkehrbare Bewegungen vorkommen können, ist die Volumenänderung, welche hier betrachtet wird, vollkommen umkehrbar. Und auch in dem anderen Aggregatzustande können unumkehrbare Bewegungen vorkommen. Aber für alle umkehrbaren Bewegungen gelten die Sätze für den Wert von ψ, den Wert von $\frac{dp}{dT}$ usw. Wenn man den Namen „viskosfest" behält, muß jedenfalls dieser Punkt besonders betont werden.

2. Für Temperaturen oberhalb T_{tr} sind die koexistierenden Phasen, Flüssigkeit-Dampf und Flüssigkeit-Fest, geschieden. Für das erste Paar gilt nichts Besonderes. Ein Teil der Flüssigkeitsisotherme ist frei gekommen, und diese Isotherme hört auf in jenem Punkte, wie es der Druck für die Koexistenz „Flüssig-Fest" mitbringt. Die Gerade für diese Koexistenz tangiert die zwei Isothermen. Jeder Punkt dieser Geraden bestimmt einen gewissen Grad von Festigkeit. Und die Isotherme für den festen Zustand ist, wie bei jeder Temperatur, gerichtet nach dem Volumen v_o. Ob es eine Temperatur gibt, oberhalb welcher der viskosfeste Zustand nicht mehr existiert, scheint mir noch nicht mit Gewißheit zu behaupten zu sein.

Digitized by Google

Für Temperaturen unterhalb T_{tr} liegt die Gerade, welche die ψ-Kurve für den flüssigen und Dampfzustand in zwei Punkten tangiert, ganz oberhalb der Geraden, welche vom festen Zustande diese Kurve tangiert. Für $T < T_{tr}$ koexistiert daher nur der feste Zustand mit Dampf von niedrigem Druck.

Wir haben zur Erklärung der viskosfesten Zustände nur angenommen, daß $v_f < v_{tr}$ ist. Daß der Druck bei dieser Volumenänderung konstant ist, ist nicht notwendig, und ich habe nur einfachheitshalber angenommen. Man kann die Annahme von der Existenz eines solchen Punktes bei jeder Temperatur als eine Ergänzung der Zustandsgleichung betrachten, für dem Fall, daß das Volumen kleiner ist, als nötig ist für die progressive Bewegung der Moleküle. Warum dieses Volumen eine Temperaturfunktion ist, ist noch nicht vollkommen deutlich.

Aber, wie schon gesagt, es war nur mein Zweck zu zeigen, daß die Variabilität von b eine große Bedeutung hat, und daß diese Variabilität für die Moleküle verschiedener Gestalt verschieden ist. Für das Gesetz der Korrespondenz ist sie die Ursache, daß die verschiedenen Stoffe mehrere Gruppen zu bilden scheinen — obgleich sie der nämlichen Zustandsgleichung gehorchen.

Schluß.

Ich habe hier noch nicht von dem Umstand sprechen können, welcher mich zu der Annahme von Scheinassoziation geführt hat. Auf Grund der Daten von Sydney Young bin ich zum Schluß gekommen, daß im flüssigen Zustand die verlorene Energie einer koexistierenden Phase vom Volumen v nicht $\frac{a}{v}$, sondern gleich $\frac{a}{v}(1+\varphi)$ ist, worin φ empirisch bestimmt, gleich

Digitized by Google

$\sqrt{1-m}-\frac{1-m}{2}$ ist. Im Volumen v ist daher die verlorene Energie wenigstens bei niedriger Temperatur ebenso groß, wie sie in einem Volumen $\frac{v}{1+\varphi}$ bei gleichmäßiger Verteilung der Moleküle sein würde. Bei $m = o$ und $v = b_{lim}$ würde sie $\frac{a}{3/2 b_{lim}}$ betragen, was nahe gleich $\frac{a}{v_o}$ ist, obgleich das Volumen größer ist als v_o. Dies scheint die Hauptursache davon zu sein, daß die Schmelzwärme beim Tripelpunkt nur ein kleiner Teil von der Verdampfungswärme ist, besonders wenn der Tripelpunkt niedrig liegt. Aber in dieser Richtung sind meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Ein freilich nur angenäherter Wert für diese Fraktion würde durch die Formel $\frac{r}{1+\gamma(1-m)}-1$ gegeben sein. Mit r nahe gleich $1+\gamma$ wäre dies $\frac{m}{\frac{1}{\gamma}+1-m}$. Eigentlich ist die genannte Fraktion stets kleiner als $\frac{r}{1+\gamma(1-m)}-1$, und um so mehr als das Volumen der festen Substanz größer ist als v_o. Die gegebene Formel setzt voraus, daß das Volumen der festen Substanz v_o gleich wäre, und gilt nur bei Vernachlässigung der Ausdehnung. Nimmt man die Ausdehnung auch in Betracht, dann bekommt man $\frac{r}{1+\gamma(1-m)}\,\frac{1}{1+\alpha\, t}-1$. Und endlich noch diese Bemerkung. Wenn es sich bestätigen sollte, daß $b_{lim} = v_o(1+\varphi)$ ist, dann hätte man einen neuen und leichteren Weg zur Berechnung von $\frac{b_g}{b_{lim}}$. Setzen wir $\frac{b_g}{b_o} = 4$, $v_o = k\, b_o$ und $b_{lim} = v_o(1+\varphi)$, so bekommen wir $\frac{b_g}{b_{lim}} = \frac{4}{k(1+\varphi)}$.

Digitized by Google

Es ist nicht sicher, daß für alle Substanzen $1 + \varphi$ den gleichen Wert hat; dieser Wert aber kann, wenn es genug Beobachtungen gibt, leicht bestimmt werden. Dann hängt $\frac{b_g}{b_{lim}}$ in einfacher Weise vom Wert von $\frac{v_o}{b_o}$ ab und daher von der Gestalt der Moleküle, und man kommt auch auf diese Weise zum Schluß, daß $\frac{b_g}{b_{lim}}$ größer wird, wenn $\frac{v_o}{b_o}$ kleiner wird.

Digitized by Google

14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED

LOAN DEPT.

This book is due on the last date stamped below,
or on the date to which renewed. Renewals only:
Tel. No. 642-3405
Renewals may be made 4 days priod to date due.
Renewed books are subject to immediate recall.

UCLA
INTERLIBRARY LOAN

THREE WEEKS AFTER RECEIPT
NON-RENEWABLE

5125

JUL 31 1972

MAY 20 1985
REC CIR APR 18 1985

LD21A–60m-8,'70
(N8837s10)476—A-32

General Library
University of California
Berkeley

Digitized by Google

YC 11243

GENERAL LIBRARY - U.C. BERKELEY

B000793240

433282 QC307
W3
Waals

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Die Zustandsgleichung

Rede, gehalten bei der Verleihung des Nobelpreises am 12. Dezember 1910 in Stockholm

Von Prof. J. D. van der Waals

Geheftet M. 1.20

In dieser Rede schildert Van der Waals, wie er zu seiner Zustandsgleichung gekommen ist, welche die Zustandsgleichungen betreffenden Probleme (vor allem die Veränderlichkeit der beiden in ihr auftretenden Größen a und b) heute noch ungelöst sind und welche Wege zu ihrer Lösung versucht sind und noch möglich wären. Endlich geht er noch auf seine Versuche ein, mit Hilfe der Zustandsgleichung das Verhalten binärer und ternärer Gemische zu erklären.

Unterrichtsblätter für Mathematik und Naturwissenschaften.

Grundlehren der höheren Mathematik

Von Georg Helm

Geh. Hofrat, Prof. an der Kgl. technischen Hochschule Dresden

Mit 387 Figuren / Brosch. M. 13.40, geb. M. 14.20

. . . Helms Buch ist ein Meisterstück an echter Pädagogik, die mit einer souveränen Übersichtlichkeit das Material behandelt . . . Die Beispiele dieses Buches leben in einer realen Welt von Leben; solche Vortragskunst ist ein seltenes Gut. Es ist ganz erstaunlich, welchen feinen Apparat Helm in seine Vorträge eingeführt hat und was für einen Verständigungswert seine Methode hat. Die höhere Analyse seiner Darstellung ist ein Organismus, der zu atmen scheint. Wenn je ein Werk die Infinitesimalrechnung in den Alltag einzuführen vermag, so ist es diese glänzendste Enzyklopädie, deren dieser Stoff überhaupt fähig ist.

Dr. Ed. Hansjakob in „Österreich. Polytechnische Zeitschrift.

Digitized by Google